This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
1.S5 S3 1904 STOR
Ueber aromatische Selenverbindungen ...
24503282981

Scheidweiler, T.
Ueber aromatische Selenverbindungen.

C1S1

LANE

AL LIBRARY

COOPER LANE FUND

Ueber

aromatische Selenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Tim Scheidweiler

aus **Esch a. d. Alzette** (Luxemburg).

Heidelberg.
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1904.

B

LANE LIBRARY

S553
1904

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

9329

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. F. Krafft in Heidelberg ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen wurde, für seinen wohlwollenden Rat und seine gütige, allzeit bereitwillige Unterstützung meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank zu sagen.

Nachdem zuerst Steiner sich eingehender mit der Einwirkung von Schwefel auf aromatische Selenverbindungen, namentlich auch mit der Verdrängung des Selens im Phenylselenid durch Schwefel, beschäftigt hatte, versuchte Stoecker ein Zwischenprodukt der ebengenannten Reaktion von der Formel

$$C_6H_5 \,.\, Se \,.\, S \,.\, C_6H_5$$

zu isolieren. Nach Steiners Versuchen, ein derartiges Produkt durch Erhitzen von Diphenylselenid und Schwefel bis zur Siedetemperatur darzustellen, wobei er jedoch immer nur Selen und Phenylsulfid erhielt, glaubte Stoecker den Körper

$$(C_6H_5)_2Se_2 + S = C_6H_5SeSC_6H_5 + Se$$

vielleicht auf folgende Art bekommen zu können:

Er erhitzte 0,42695 g Diselenid im Bombenrohr mit 0,0437 g Schwefel auf 150—160° mehrere Stunden. Eine Ausscheidung von Selen konnte dabei nicht konstatiert werden. Nach weiterem Erhitzen auf 240 bis 250° während 5—6 Stunden, befand sich in der erkalteten Röhre eine gewisse Menge eines Oels, sowie eines festen Körpers, der als Selen angesprochen werden musste. Nachdem der Inhalt der Röhre mit Alkohol gut ausgewaschen worden war, wurde, um die letzten Spuren des an den Wandungen fest haftenden Selens zu entfernen, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Auf dem siedenden Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff, und dann auch teilweise der Alkohol verjagt. Es ergaben sich 0,20375 g Selen,

ein Ergebnis, das bewies, dass wieder beide Selenatome verdrängt worden waren. Der gelöste Rückstand, der namentlich das Phenylsulfid enthalten musste, wurde vollständig vom Alkohol befreit. Ein gelbliches Oel hinterblieb, das in einen Fraktionierkolben gebracht, destilliert, den Siedepunkt 290 bis 292° zeigte, also reines Phenylsulfid war. Ein Produkt von der Formel $C_6H_5SeSC_6H_5$ zu erhalten, war also nicht geglückt.

Die Schwierigkeit des Versuchs liegt offenbar darin, dass die Einwirkung des ziemlich trägen Schwefels auf Diphenylmono- wie -diselenid erst bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher das gebildete Produkt auch sofort wieder zerfällt.

Weit bessere Erfahrungen hinsichtlich Fassbarkeit der entstehenden Produkte sind bei der Oxydation des Diphenyldiselenids gemacht worden, wie aus folgendem hervorgeht.

Von Zeiser (Ber. 29, 427) sind seinerzeit Versuche gemacht worden, die Diphenyldiselenid-Verbindung mittels Salpetersäure zu oxydieren.

Das Diselenid wurde in sein 40faches Gewicht Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 eingetragen. Nach kurzer Zeit wurde von dem entstandenen krystallinischen Produkt abgegossen; der Krystallbrei auf Tonteller gestrichen, wurde im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmelzpunkt 112°. Der Analyse zufolge ist der Körper ein Salpetersäure-Anlagerungsprodukt der phenylselenigen Säure von der Formel $C_6H_5SeO_2H \cdot HNO_3$.

Zunächst warf sich die Frage auf: Ist beim Eintragen von Diselenid in Salpetersäure eine Nitrierung unter gleichzeitiger Oxydation, oder aber eine Oxydation unter gleichzeitiger Salpetersäure-Anlagerung erfolgt? Diese Frage zu entscheiden, bedurfte es der Darstellung und Analyse eines Metallsalzes. Das Silbersalz wurde genau den Angaben Zeisers ge-

mäss dargestellt und als blendend weisser krystallinischer Körper gefunden. Das Resultat der Analyse des Silbersalzes $C_6H_5 . SeO_2Ag$ bewies, dass sich in der Tat beim Eintragen von Diphenyldiselenid in starke Salpetersäure ein Körper gebildet hatte von der Formel $C_6H_5SeO_2H + HNO_3$.

Die Absicht ging nun zunächst dahin, aus dem Silbersalz die freie phenylselenige Säure darzustellen. In die wässrige Suspension von 2 g Silbersalz wurde längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, mit dem Erfolg, dass sich neben freiem Schwefel ein dunkler, dicker Niederschlag abschied, der durch eine Tonzelle abfiltriert wurde. Das wässrige Filtrat wurde eingedampft. — Im eingedampften Rückstand befanden sich nur Spuren eines sauer reagierenden Körpers, dagegen schied sich aus dem Alkohol, mit welchem der Rückstand behandelt worden war, ein schön gelb gefärbter Körper ab, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 63° liegt.

Es hatte sich also aus der Phenylseleninsäure Diphenyldiselenid abgeschieden nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SeO_2Ag + 4\,H_2S = (C_6H_5)_2Se_2 + 4\,H_2O + Ag_2S + 3\,S.$$

Aehnliche Versuche waren auch von Otto mit der Bensolsulfinsäure ausgeführt worden, indem er Schwefelwasserstoff in die verdünnte, warme alkoholische Lösung von Sulfinsäure einleitete, wobei er Phenylsulfid und Schwefel erhielt. In konzentrierter Lösung schied Schwefelwasserstoff sogar Phenyltetrasulfid aus. Der Schwefelwasserstoff reduziert also auch das Derivat der schwefligen Säure zum Disulfid.

Durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs war der Versuch Stoeckers in anderer als der beabsichtigten Richtung verlaufen. Derselbe verwandte deshalb nunmehr an Stelle des Schwefelwasserstoffes, die berechnete Menge $^1/_{10}$ Normalsalz-

säure bei der Zerlegung des Silbersalzes, um einer Reduktion der Seleninsäure vorzubeugen.

Die wässrige Lösung eines Gramms Silbersalz wurde mit 33,6 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure versetzt, das Gemisch während 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt und von dem entstandenen Chlorsilber abfiltriert, worauf das Filtrat eingedampft wurde. Der Schmelzpunkt des entstandenen krystallinischen Produktes lag bei 122—124°. Die Resultate der Analyse stimmten jedoch nicht mit der Berechnung überein, indem zu wenig Kohlenstoff, aber zu viel Wasserstoff gefunden wurde. Zog man in die Berechnung noch ein Molekül Wasser hinein, so stimmte die Analyse und zwar auf die Formel

$$C_6 H_5 Se O_2 H + H_2 O.$$

Eine Parallele mit der Benzolsulfinsäure ist hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften nicht möglich, indem letztere wasserfrei krystallisiert, und auch in Wasser schwer löslich ist, während die phenylselenige Säure verhältnismässig leicht von Wasser aufgenommen wird. Dieses Verhalten stimmt auch durchaus mit den Eigenschaften mancher Selenverbindungen gegenüber den analogen Schwefelverbindungen überein, indem erstere durchweg leichter im Wasser löslich sind, als die letzteren.

In chemischer Richtung liessen sich jedoch leicht Analogien für das Verhalten der Phenylseleninsäure mit demjenigen der Benzolsulfinsäure auffinden. Beim Erwärmen auf ca. 180° zersetzt sich die phenylselenige Säure unter Blasenbildung. Sie wurde mit Kalihydrat verschmolzen. Es wurde dabei die Verflüchtigung eines brennbaren Körpers konstatiert; der scharfe Nachweis von Benzol entzog sich aber wegen der hohen Anfangstemperatur der Beobachtung. Im Weiteren wurde eine geringe Menge der phenylselenigen Säure durch nascierenden Wasserstoff entwickelt aus

Zink und Salzsäure, zu Phenylselenhydrat reduziert, dessen Bildung sofort an seinem charakteristischen, an gebrannten Kautschuk erinnernden, intensiven Geruch erkannt wurde. Durch Stehenlassen an der Luft ging das Phenylselenhydrat durch die oxydierende Einwirkung der Luft in Phenyldiselenid über, das sich in den bekannten gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 63,5° abschied.

Nach dieser Richtung hin verhält sich die Phenylseleninsäure analog der Benzolsulfinsäure, indem beide durch nascierenden Wasserstoff in die entsprechenden Hydrate übergehen.

Eine Krystallwasserbestimmung an der Wasserluftpumpe ergab bei einem Druck von 15 mm und 130° innerhalb $1^1/_2$ Stunden eine Abnahme von 0,00675 g, 8,36% entsprechend, während die Theorie für Austritt von 1 Molekül Wasser aus dem öligen Hydrat 8,6% H_2O erfordert.

Charakteristisch für die phenylselenige Säure ist auch deren Baryumsalz. Das Silbersalz wurde zu dessen Gewinnung in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit der berechneten Menge Chlorbaryum versetzt, und die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrierte Lösung zur Trockne eingedampft. Dabei verlief jedoch die Reaktion im Sinne der nachfolgenden eigentümlichen Umsetzung:

$$2\,C_6H_5SeO_2Ag + BaCl_2 + 2\,HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2\,AgCl + 2\,C_6H_5SeO_2H.$$

Infolge dessen wurde daher zur Darstellung des Baryumsalzes anders verfahren, und zwar wurde das Silbersalz in Wasser suspendiert und mit der berechneten Menge Chlorbaryum versetzt. Das Gemisch wurde auf der Schüttelmaschine einige Stunden geschüttelt. Von dem alsdann völlig ausgeschiedenen Chlorsilber wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Hierbei schied sich das Baryumsalz in schönen,

weissen Blättchen von eigenartiger Form ab, deren Analyse die erwarteten Zahlen gab.

Analysen des Baryumsalzes, die von mir gemacht wurden, bestätigen die Angaben Stoeckers vollständig. Analysen desselben lieferten folgende Resultate:

I. 0,1250 g gaben 0,03292 g $BaSO_4$.

II. 0,1432 g gaben 0,0378 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_5SeO_2)_2Ba$:	Gefunden:
26,7 %	1) 26,33 % Ba
	2) 26,46 % Ba

Um etwaiges Krystallwasser nachzuweisen, wurde das Baryumsalz zuerst zwei Tage an der Luft stehend getrocknet. Hierauf wurden 0,3482 g Baryumsalz an der Wasserluftpumpe unter einem Druck von 14 mm bei einer Temperatur von 100—110° $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Sowohl beim ersten wie beim zweiten Male war keine Abnahme zu konstatieren. Das Salz krystallisiert also wie alle bis jetzt dargestellten Salze der phenylselenigen Säure wasserfrei.

Das Silbersalz der phenylselenigen Säure liess sich ziemlich leicht — auch in deren Kupfersalz — überführen, indem man die wässrige Lösung des Barytsalzes mit Kupferchlorid versetzte. Hierbei schied sich in prächtigen, hellblauen Schüppchen das Kupfersalz ab. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Elementaranalyse ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Körper verpufft. Es wurde daher eine Kupferbestimmung ausgeführt, nachdem das Salz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Cariusrohr zerstört worden war.

Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade wiederholt mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Alsdann wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag

abfiltriert, mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether wiederholt ausgewaschen.

Das Schwefelkupfer wurde durch Glühen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom in Kupferoxyd übergeführt. Mit einem normalen Kupfersalz der phenylselenigen Säure war die Analyse nicht in Einklang zu bringen, dagegen stimmte sie befriedigend mit einem Doppelsalz von der Formel

$$(C_6H_5SeO_2)_2 . Cu + 2 CuCl_2$$

überein.

Ich gelangte zu wesentlich einfacheren Resultaten bei der Analyse dieses Kupfersalzes. Verfährt man so, dass man das Salz nicht im Bombenrohr auf 240° erhitzt, und versucht dann mit Natronlauge das Kupfer als Kupferhydroxyd zu fällen, so bekommt man keinen Niederschlag. Erhitzt man dagegen während 8 Stunden auf 200—240° im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure, dampft mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ein und fällt dann mit Natronlauge, so bekommt man einen Niederschlag von Kupferhydroxyd, der gut aufgekocht werden muss, um in Kupferoxyd überzugehen. Hierauf wurde filtriert, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und geglüht.

0,0655 g Kupfersalz gaben 0,0120 g CuO.

Berechnet für $(C_6H_5SeO_2)_2Cu$:	Gefunden:
14,44 %	14,62 %.

Es wurde ferner versucht, das Kupfer als Kupfersulfür zu bestimmen, was zuerst mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Das Kupfersalz wurde wieder, wie oben angegeben, mit rauchender Salpetersäure erhitzt, mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, in diese Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag ausgewaschen und im Wasserstoffstrom geglüht. Sowohl bei der ersten, wie bei der zweiten Analyse wurden aber über 2 %

zu viel gefunden, das erste Mal 16,05 % Cu, das zweite Mal 16,88 % Cu. Diese Differenz konnte nun dadurch entstehen, dass das am Kupfer haftende sehr schwer flüchtige Selen noch nicht durch die Erhitzung im einfachen Bunsenbrenner verdrängt worden war. Um mich hiervon zu überzeugen, machte ich zunächst folgende Kontrollbestimmung. Eine beliebige Menge Selen wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure etwa viermal eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit einer ganz genau abgewogenen Menge Kupfersulfat, nämlich 0,4092 g, versetzt.

Hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag ausgewaschen und im Wasserstoffstrom geglüht. Es wurden 0,1186 g Kupfer gefunden, während die Theorie 0,1034 g vorschreibt. Es war offenbar nicht alles Selen beim Glühen verschwunden.

Bei einer weiteren Analyse des Kupfersalzes der phenylselenigen Säure wurde daher im Wasserstoffstrom mittels des Gebläses geglüht und jetzt waren die Resultate ganz befriedigende.

0,0655 g Cu-Salz gaben 0,0120 g Cu_2S.

Berechnet für $(C_6H_5SeO_2)_2Cu$:	Gefunden:
14,44 %	14,17 %

Eine Untersuchung auf Krystallwasser ergab, dass das Kupfersalz wasserfrei krystallisiert.

Da die höchsten Oxydationsstufen der nichtmetallischen Elemente, des Chlors, Broms, Jods, sowie des Schwefels, stets die grösste Beständigkeit besitzen, war dasselbe auch von einer Phenylselenosäure, $C_6H_5 . SeO_3H$, zu erwarten. Man durfte annehmen, dass sich die Phenylseleninsäure,

$$C_6H_5 . SeO_2H,$$

ziemlich leicht in dieses höchste Oxydationsprodukt müsse überführen lassen. Hierzu erschienen zwei Wege möglich:

1. Oxydation der salpetersauren Phenylseleninsäure durch Kaliumpermanganat.

2. Oxydation von Phenyldiselenid durch Chlor in der Kälte oder unter Erwärmen. Der letzte Weg führte in der Tat auch zum Ziel.

Ein erster Versuch, von der phenylselenigen Säure zur Phenylselenosäure zu gelangen, wurde durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Salpetersäureadditionsprodukt der phenylselenigen Säure ausgeführt.

Zu diesem Versuche, der von der Phenylseleninsäure ausging, veranlasste die Darstellung der analogen Benzolsulfosäure aus Benzolsulfinsäure.

0,5 g $C_6H_5SeO_2H \,.\, HNO_3$ wurden mit 0,27 g Kaliumpermanganat und 6 ccm Normalnatronlauge längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Reichliche Abscheidung von Manganoxydhydrat bewies, dass tatsächlich eine Oxydation eingetreten war. Nach Reduktion des unverbrauchten Permanganats mit einigen Tropfen Alkohol, wurde stark mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand untersucht. Er wurde am Rückflusskühler mehrere Stunden mit absolutem Alkohol erhitzt, um ihn von anorganischen Beimengungen zu befreien.

Die alkoholische Lösung wurde mit Aether versetzt. Hierbei fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der auf Tonplatten gestrichen und getrocknet wurde. Alsdann wurde in Wasser gelöst, neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Im Vakuumexsikkator schieden sich fast sofort schöne, farblose Krystalle ab, die, verschiedentlich umkrystallisiert, getrocknet wurden.

Auf den Silbergehalt geprüft, ergaben sich jedoch Resultate, die nicht in Einklang zu bringen waren mit der Zusammensetzung einer Phenylselenosäure.

Der andere Weg zur voraussichtlichen Bildung von Phenylselenosäure, nämlich der, die Phenylseleno-

säure selbst durch direkte Oxydation von Phenyldiselenid mittels Chlor in der Kälte, führte auch nicht zum Ziel. Diphenyldiselenid wurde in Wasser suspendiert und bei Zimmertemperatur Chlor eingeleitet, bis das Diselenid verschwunden war. Alsdann wurde mit Silberoxyd im Ueberschuss behandelt. Von dem entstandenen Chlorsilber wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator verdampft. Das Silbersalz schien sich jedoch teilweise zersetzt zu haben, denn bei der Wiederaufnahme in Wasser blieb jedesmal ein Teil ungelöst zurück. Es wurde daher in Wasser gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingegedunstet. Der Rückstand roch stark nach Chlor. Das durfte nicht der Fall sein, da doch vorher mit Silberoxyd im Ueberschuss behandelt worden war. Es musste sich also ein chlorhaltiges Nebenprodukt gebildet haben, das sich mit Wasser zersetzt, was sich auf die folgende Weise erklären lässt. Beim Einleiten von Chlor hat sich neben der freien Säure von der Formel $C_6H_5SeO_3H$, wahrscheinlich auch das Chlorid dieser Säure gebildet nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Se_2 + 10\,Cl + 4\,H_2O = 2\,C_6H_5 - SeO_2Cl + 8\,HCl.$$

Analog geht Phenyldisulfid durch Oxydation mit Chlor in Benzolsulfochlorid über nach ganz ähnlicher Gleichung:

$$(C_6H_5)_2S_2 + 10\,Cl + 4\,H_2O = 2\,C_6H_5SO_2Cl + 8\,HCl.$$

Versetzt man nun mit Silberoxyd, so wird sowohl die freie Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt und auch die gebildete freie Säure in ihr Silbersalz übergeführt, das Chlorid bleibt dabei aber unverändert. Wird nun der Eindampfrückstand analysiert, so kann leicht das Silbersalz mit dem Säurechlorid in Reaktion treten,

wobei dann Chlorsilber gebildet wird, das dann natürlich ungelöst bleibt. Wird andererseits das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, von dem entstandenen Schwefelsilber abfiltriert und das Filtrat eingedampft, so kann hier ebenfalls durch die lange Berührung mit Wasser eine Veränderung hervorgerufen werden. Das Chlorid wird allmählich zersetzt und es bildet sich Salzsäure

$$C_6H_5SeO_2Cl + H_2O = C_6H_5SeO_3H + HCl.$$

Dann wirkt die frei gewordene Salzsäure nach genügender Konzentration auf die Phenylselenosäure reduzierend, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5SeO_3H + 2HCl = C_6H_5SeO_2H + H_2O + 2Cl.$$

Das Ergebnis war auch hier ein teilweise negatives hinsichtlich der Darstellung der Phenylselenosäure. Der Bildung des Phenylselenochlorids musste also von vornherein bei der Oxydation mit Chlor vorgebeugt werden, und das geschah, indem während der Oxydation erwärmt wurde. So kam man dann zu der Phenylselenosäure, die sich allerdings nicht als freie Säure analysieren liess, sondern als Salz, und zwar als Baryumsalz, da die Säure selbst beim Verbrennen verpufft.

Darstellung von Phenylselenosäure

$C_6H_5 . SeO_3H.$

Nach den Angaben von Vorster und Krafft stellte ich mir zunächst reines Diphenylmonoselenid dar, das erhalten wurde durch Erhitzen von Selen und Sulfobenzid

$$C_6H_5SO_2C_6H_5 + Se = C_6H_5SeC_6H_5 + SO_2.$$

Beim Verarbeiten von 200 g Sulfobenzid und 72 g Selen erhielt ich 135 g Monoselenid, also 87 % der theo-

retischen Ausbeute, was den Angaben von Vorster und Krafft entspricht. Der Siedepunkt des Körpers liegt unter 14 mm Druck bei 163°.

Es lag der Gedanke sehr nahe, entsprechend der Anlagerung von Schwefel an Phenylsulfid zu Phenyldisulfid (Berl. Ber. XXVI 2815) eine solche mit Selen herzustellen. Ein Versuch bestätigte diese Erwartung, denn beim Erhitzen mit Selen verwandelt sich ein wesentlicher Teil des Phenylselenids in Phenyldiselenid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Se + Se = (C_6H_5)_2Se_2.$$

Lyons stellte das Diselenid dar, indem er in einem zur unmittelbaren Fraktionierung unter stark vermindertem Druck geeigneten Kolben mit säbelförmiger Vorlage 30 g Phenylselenid und 10 g Se ca. 40 Stunden erhitzte. Hierauf wurde ein Thermometer eingesetzt und das Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Unter einem Druck von 15 mm ging bis etwa 185° das noch unveränderte Phenylselenid über; nach dessen Beseitigung stieg das Thermometer rasch und der Rückstand ging nun unter einem Druck von ca. 14 mm fast vollständig zwischen 200—220°, zum grössten Teil bei 208—210° über. Das gut gekühlte Destillat erstarrte zu einer orangegelben Krystallmasse, die sich durch Auflösen in schwach erwärmtem Alkohol und Einstellen der Lösung in einer Kältemischung leicht umkrystallisieren liess.

Die Ausscheidung erfolgte in grossen, scharf begrenzten Nadeln, dem Gewichte nach etwa 35% der theoretisch möglichen Ausbeute. Der Schmelzpunkt lag bei 63,5°. Um nun zu einer besseren Ausbeute zu kommen und vor allem, um die lange Zeitdauer, die nach Lyons zur Darstellung erforderlich ist, abzukürzen, verfuhr ich bei der Gewinnung des Diphenyldiselenids folgendermassen: 95 g Monoselenid wurden mit 32 g Se in einem mit säbelförmigem An-

satz versehenen Fraktionierkolben 3 Stunden lang bis zum mässigen Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Vorlauf abdestilliert und bei 14 mm fraktioniert. Das jeweilig gebildete Diselenid wurde mit Alkohol herausgespült und umkrystallisiert. Der Vorlauf wurde alsdann in den Kolben zurückgeschüttet. Hierdurch wurde erreicht, dass keine so grosse Dissoziation des sich bald bildenden Diselenids durch das lange Erhitzen eintrat und infolgedessen wurde die Ausbeute auch eine wesentlich bessere. Aus 135 g rohem Monoselenid, die nach nochmaliger Reinigung 117 g wogen, bekam ich nach dem Abwiegen der verschiedenen Fraktionen eine Ausbeute von 70 g Diselenid, rein und aus Alkohol umkrystallisiert. Ferner versuchte ich auch der Dissoziation des Diselenids dadurch vorzubeugen, dass ich einen beträchtlichen Ueberschuss über die berechnete Menge Selen zusetzte. Aber es gelang so nicht im geringsten, die Ausbeute etwas zu verbessern, im Gegenteil, es hatte sich noch mehr Monoselenid gebildet.

Der im Kolben zurückbleibende Rückstand, der noch sehr viel freies Se enthielt, wurde stets mit heissem Alkohol ausgezogen und auf diese Weise noch einige Gramm Diselenid erhalten.

Ferner ist noch zu beachten, dass das in der alkoholischen Mutterlauge von der Krystallisation enthaltene Diselenid sich leicht zersetzt, besonders bei Einwirkung des Lichts, beim Stehenlassen oder Eindampfen, unter Abscheidung von Selen und Bildung des ölförmigen Monoselenids. Die nämliche Spaltung erleidet das Diselenid auch bei der Destillation unter gewöhnlichem oder nur wenig vermindertem Druck von 127 mm, geht bei der ersten Destillation einer kleineren Menge alles zwischen 230—240° über, bei der zweiten Destillation zwischen 230—240°, und das dritte Mal zu einem grossen Teil zwischen 227—229°, also beim Siedepunkt des Monoselenids. Im Destillier-

kolben befindet sich nun eine reichliche Menge von freiem Selen, das leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen ist.

Wiederholte Darstellungen von Diselenid ergaben mir, dass die Ausbeute um so besser wurde, je grösser die verarbeiteten Mengen waren.

Nachdem ich so im Besitze von Phenyldiselenid war, stellte ich mir die Phenylselenosäure dar durch Oxydation mit Chlor bei einer Temperatur von 50°.

Stoecker suspendierte das Phenyldiselinid in wenig Wasser und liess dann Chlor in langsamem Strome auf das Diselenid einwirken. Bei diesem Verfahren lässt die Ausbeute zu wünschen übrig. Entgegengesetzt suspendierte ich daher das Diselenid nicht in wenig Wasser, sondern in ziemlich viel Wasser, damit nicht durch zu grosse Konzentration der entstehenden Salzsäure Reduktion der Selenosäure, entsprechend derjenigen von Selensäure zu seleniger Säure, eintritt, und ein Teil des Diselenids sich nicht oxydiert, sondern sich in eine harzige Masse verwandelt. Während des Durchleitens des Chlorstromes wurde allmählich auf 50° erhitzt, und so lange Chlor eingeleitet, bis alles Diselenid oxydiert war, was bei grossen Mengen Diselenid eventuell 2—3 Tage in Anspruch nehmen kann.

Durch Erhitzen auf 50° wurde der Bildung des Phenylselenochlorids (s. o.) vorgebeugt. Im Augenblick des Entstehens muss es sich umsetzen mit dem warmen Wasser in freie Säure und Salzsäure. Nachdem alles Diselenid bis auf eine geringe Trübung verschwunden war, wurde an der Pumpe das überschüssige Chlor abgesaugt und von der Trübung abfiltriert.

Da erfahrungsgemäss die im Filtrate enthaltene Salzsäure energisch reduzierend wirkt, wurde dieselbe mittels Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Das dazu benutzte Silberoxyd wurde hergestellt aus Silbernitrat

und Natronlauge, wobei auf sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags wohl zu achten ist. Die Lösung mit dem Chlorsilber wurde auf der Schüttelmaschine kräftig 3—4 Stunden durchgeschüttelt, abfiltriert und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft. Hierbei scheidet sich ein krystallinisches weisses Salz aus, das Silbersalz der Phenylselenosäure. Trotz der Vorsicht bei der Verbrennung der Substanz, sowohl durch gekörntes Bleichromat, wie auch durch langsames Verbrennen, konnte die Analyse nicht zu Ende geführt werden. Die Substanz verpuffte. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Silbersalzes wurde das Silber als Schwefelsilber ausgefällt, in der Wärme abfiltriert, und das Filtrat im Vakuumexsikkator mehrere Tage stehen gelassen. Der Rückstand bildet eine zerfliessliche Masse, die teilweise von einem Haufwerk von Krystallnadeln durchsetzt ist. Es gelingt nicht, auch durch 5—6 tägiges Stehen im Vakuumexsikkator die Säure vollständig zu trocknen.

Verhalten der Phenylselenosäure.

In die Flamme gebracht, verpufft die Säure unter Auftreten der Kohlenstoff- und der charakteristischen Selenflamme. Lässt man die Säure an der Luft stehen, so tritt, jedenfalls durch einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt der Luft und Hydratbildung verursacht, Krystallisation ein, indem sich glänzende, scharf begrenzte Prismen bilden, in den Exsikkator gebracht, zerfliessen sie langsam unter Syrupbildung. Wie bei den Schwefelverbindungen und den anorganischen Selenverbindungen, so zeigt sich auch hier, dass die höchste Oxydationsstufe die beständigste ist. Phenylselenige Säure wird durch Schwefelwasserstoff zu Diphenyldiselenid reduziert, die $C_6H_5SeO_3H$ dagegen nicht.

Die syrupähnliche Masse wird in der Kälte durch HCl reduziert, indem intensiver Chlorgeruch auftritt.

Das Filtrat vom Schwefelsilber braucht nicht im Vakuumexsikkator eingedampft zu werden, sondern kann ruhig auf dem Wasserbade eingedampft werden, wobei man schöne Krystalle erhält. Aus 18 g Diselenid wurden 6,3 g freie Phenylselenosäure gewonnen, bei einem zweiten Versuch wurden aus 63 g Diselenid 22 g Phenylselenosäure gewonnen, also 34,3 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Da sowohl beim Diselenid wie bei der freien Phenylselenosäure selbst die Ausbeuten sehr mässig sind, so empfiehlt es sich vor allem, in nicht zu kleinen, sondern möglichst grossen Mengen zu arbeiten.

Nachdem mir so die freie Phenylselenosäure zur Verfügung stand, trocknete ich sie im Trockenschrank bei 105°, ohne dass hierbei der Wassergehalt sich entfernen liess.

Da die krystallisierte Phenylselenosäure nicht völlig trocken erhalten werden konnte, versuchte ich, dieselbe an der Quecksilberluftpumpe zu destillieren. Nach Krafft und Wilke wurde die Benzolsulfosäure in folgender Art zum Destillieren in die Quecksilberluftpumpe gebracht.

Die gewöhnliche wasserhaltige Benzolsulfosäure, im Vakuum des Kathodenlichtes unter Vorlegung stark gekühlten Kalihydrates zum Sieden gebracht, destilliert unter Aufhebung des vollkommenen Vakuums nicht ganz unzersetzt, ein kleiner Teil zerfällt vielmehr in Sulfobenzid und Schwefelsäure. Wenn man jedoch die Benzolsulfosäure im Destillierkolben unter äusserst langsamer Temperatursteigerung hauptsächlich bei 60° während 10—12 Stunden getrocknet, bis das vorgelegte, in einer Kältemischung befindliche und wiederholt erneute Kalihydrat keine Feuchtigkeit mehr aufnimmt, dann lässt sich die Säure aus einem

auf 140—150° erhitzten Bade von Wood'scher Legierung ohne jede Zersetzung abdestillieren.

Während die Steighöhe der Dämpfe etwa 90 mm beträgt, zeigt ein in die Dämpfe der übergehenden Benzolsulfosäure eingetauchtes Thermometer bei gutem Kathodenlicht konstant 135—137°. Bei wiederholter Destillation wird der gleiche Siedepunkt beobachtet. Die Benzolsulfosäure erstarrt in der Vorlage zu einer blendend weissen krystallinischen, dem Phenol nicht unähnlichen, aber harten Masse vom Schmelzpunkt 65—66°.

Dementsprechend wurde nun auch die Destillation der Phenylselenosäure, $C_6 H_5 Se O_3 H$, von mir versucht.

2 g Phenylselenosäure wurden in einem Fraktionierkolben mit säbelförmiger Vorlage langsam auf 60° erwärmt, und diese Temperatur 6—7 Stunden eingehalten. Das Kalihydrat befand sich in gekörntem Zustand in einer langen U-Röhre, die gut gekühlt wurde. Hierauf wurde langsam weiter erhitzt. Die Wood'sche Legierung zeigte 170°, und das innere Thermometer über der ruhig und ungeschmolzen am Boden liegenden Selenosäure 190°, als plötzlich die Säure lebhaft verpuffte. Bei einem zweiten Versuch wurden $1^1/_2$ g Säure langsam volle 15 Stunden auf 60° erhitzt und hierzu ein Wasserbad benutzt.

Es schied sich Wasser ab, was an dem zerfliessenden Kalihydrat zu erkennen war. Hierauf wurde Wood'sche Legierung zum Erhitzen angewandt. Bei 180° Temperatur der Wood'schen Legierung und 100° des inneren Thermometers fand wiederum eine plötzliche Zersetzung statt und zwar ganz genau wie beim erstenmal, unter Verpuffung. Im Fraktionierkolben befand sich ein dunkles Oel, welches untersucht wurde. Zu diesem Zweck bestimmte ich seinen Siedepunkt an der Wasserluftpumpe. Unter einem Druck von 12 mm und 165—170° ging ein Produkt über, das als Phenylselenid identifiziert wurde, ferner krystallisierte etwas Diselenid aus und freies Selen.

Salze der Phenylselenosäure.

Zunächst stellte ich mir das Silbersalz der Säure dar, $C_6H_5 . SeO_3Ag$. Zu diesem Zwecke löste ich etwas Phenylselenosäure in Wasser, neutralisierte vorsichtig und versetzte dann mit Silbernitrat im Ueberschuss. Nach gutem Durchschütteln auf der Schüttelmaschine wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingedampft. Es schied sich ein schneeweisses, krystallinisches Produkt aus, das bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. An dem so gewonnenen Silbersalz wurde eine Silberbestimmung vorgenommen.

0,1660 g $C_6H_5SeO_3Ag$ gaben 0,0748 g Cl.

Berechnet für $C_6H_5SeO_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 34,6 %	Ag = 33,99 %.

Als nächstes Salz stellte ich mir das Natriumsalz der Phenylselenosäure dar, indem ich 3 g Säure in Wasser löste und vorsichtig mit Natronlauge neutralisierte. Zur schnelleren Verdunstung des Wassers wurde das Salz unter einem Druck von ca. 15 mm bei 30° im Wasserbade in einem geräumigen Kolben erwärmt. Mit diesem Kolben stand ein zweiter Kolben in Verbindung, der gut gekühlt wurde. Nach Verdunsten alles Wassers krystallisierte ein schön weisses Salz aus, das gegen Licht und Hitze sehr beständig ist.

Aus der Phenylselenosäure selbst stellte ich jetzt einige Salze dar, nachdem ich dieselbe getrocknet. Als erstes Salz stellte ich mir folgendermassen ein Kupfersalz dar von der Formel $(C_6H_5SeO_3)_2Cu$. 2 g Phenylselenosäure wurden in Wasser gelöst, und hierauf die Lösung mit Kupferchlorid, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren völlig rein war, versetzt. Ein schön blauer Niederschlag schied sich sofort aus. Derselbe wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und bei 105° im Trockenschrank getrocknet bis zur Gewichts-

konstanz. Zur Analyse des betreffenden Satzes wurden 0,1432 g Kupferselenat eingewogen, in Salzsäure gelöst, und mit Natronlauge das Kupfer als Kupferhydroxyd gefällt. Der Niederschlag wurde gut gekocht, bis er völlig schwarz geworden war, abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Eine Kupferbestimmung ergab folgende Resultate:

0,1432 g Substanz gaben 0,0232 g Cu O.

Berechnet:	Gefunden:
13,37 % Cu	12,95 % Cu.

Als zweites Salz wurde das Cadmiumsalz dargestellt. Die wässrige Lösung der Phenylselenosäure wurde mit Cadmiumchlorid versetzt und der Niederschlag gewaschen, getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.

0,2366 g wurden in Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Es schied Cadmiumsulfid aus, das abfiltriert, gewaschen und auf einem gewogenen Filter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,2316 g Substanz gaben 0,0635 g Cd S.

Berechnet:	Gefunden:
21,57 % Cd	21,32 % Cd.

Als drittes und letztes Salz stellte ich mir ein Quecksilbersalz dar, indem ich die wässrige Lösung der Phenylselenosäure mit Merkurosulfat versetzte, abfiltrierte und bis zur Gewichtskonstanz trocknete. In 0,2366 g Quecksilberselenatlösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und das abgeschiedene Quecksilbersulfid getrocknet auf einem gewogenen Filter.

0,2366 g Substanz gaben 0,1348 g Hg S.

Berechnet:	Gefunden:
49,52 % Hg	49,10 % Hg.

Phenylselenochlorid $C_6H_5 . SeO_2Cl$ und Phenylselenoamid $C_6H_5 . SeO_2NH_2$.

Der nächste Versuch bezweckte nun, aus dem Natriumsalz ein Säurechlorid $C_6H_5 . SeO_2Cl$ darzustellen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . SeO_2ONa + PCl_5 = C_6H_5 . SeO_2Cl + NaCl + POCl_3.$$

Ein Vorversuch zeigte, dass PCl_5, das vorher durch Sublimation nochmals gereinigt worden war, sehr energisch auf das Natriumsalz einwirkt. In ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen, an einem Ende zugeschmolzen, wurde eine bestimmte Menge 1,8780 g Natriumsalz getan. Mit einem Fraktionierkölbchen mit Vorlage, das gut gekühlt wurde, und in dem sich das berechnete PCl_5 befand, wurde das rechtwinklig gelegene Röhrchen mit dem Natriumsalz durch einen weiten Gummischlauch verbunden. So war es möglich, durch Neigen und Heben der gebogenen Glasröhre möglichst kleine Salzmengen in Zwischenräumen auf das PCl_5 einwirken zu lassen. Vor dem Zugeben des Natriumsalzes wurde immer in einer bereitstehenden Kältemischung gekühlt, dann Natriumsalz vorsichtig zugegeben, gekühlt und hierauf gut geschüttelt, um eine innige Mischung beider Körper zu bewerkstelligen. Es bildet sich ein gelbliches, teigartiges Gemenge. Bei langsamem Erwärmen bis zu 50° blieb die Masse noch unverändert, bei höherem Erhitzen jedoch bis zu 70—80° machte sich Chlorgeruch bemerkbar, der aber nachliess, sobald ich wieder auf eine Temperatur unter 50° abkühlte. Es scheint also beim Erhitzen eine Zersetzung stattgefunden zu haben. Etwas von der gelben Masse in Wasser gebracht, löste sich darin auf.

Da ich das Chlorid auch nicht erhalten konnte, als ich einen Destillationsversuch an der Wasserluftpumpe unter einem Druck von ca. 15 mm machte, wiederholte ich denselben Versuch in einem Kölbchen mit Vorlage, das hergerichtet war, um das Selenchlorid an der Quecksilberluftpumpe überzutreiben.

Es wurde nun zunächst an der Quecksilberluftpumpe das gebildete $POCl_3$ in ein grosses U-Rohr mit gut gekühltem Kalihydrat hinübergetrieben, und zwar bei etwa 30° im Wasserbade. Nachdem das $POCl_3$ abdestilliert war, ging ich mit dem Erwärmen höher und bei 80° Aussentemperatur ging zuerst noch etwas Monoselenid über, das als solches leicht identifiziert werden konnte. Bei vorsichtigem weiteren Erhitzen auf 145—150° ging ein Produkt über, welches sich als schön gelber krystallinischer Körper sowohl im Halse des Kölbchens, als auch in der Vorlage selbst absetzte. Dasselbe zerfloss an der feuchten Luft sehr rasch. Dieses Produkt war augenscheinlich das gesuchte Selenochlorid, das aber wegen seiner sehr grossen Zersetzlichkeit zu einer direkten Analyse ganz ungeeignet erschien. Ich beschloss daher, ein charakteristisches Derivat zu gewinnen, und hierzu trockenes NH_3-Gas einwirken zu lassen. Das Amid musste dann nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_6H_5SeO_2.Cl + 2\,NH_3 = C_6H_5SeO_2.NH_2 + NH_4Cl.$$

Ein weisses, krystallinisches Produkt trat beim Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas an die Stelle des gelben Selenchlorids, löslich in Alkohol und durch Wasser wieder ausfällbar. Eine Schmelzpunktsbestimmung zeigte, dass der Körper bei 115—116° schmolz und bei 128° Chlor entwickelte. Eine Verbrennung des Körpers ergab folgende Resultate:

0,0597 g Substanz gaben 36,23 % C und 4,39 % H.

Berechnet für $C_6H_5SeO_2NH_2$:
35,79 % C
3,43 % H.

Beim Verbrennen verpuffte die Substanz zwar nicht, wie die Säure selbst, doch war ihr Verbrennen trotz Beschickens mit Chromat ein etwas stossweises.

Anschliessend an die vorstehende, erstmalige genauere Untersuchung der von Stoecker (Diss. 1901) nur flüchtig beschriebenen Phenylselenosäure, habe ich noch das Material zur Darstellung der Ortho- und Paratolylselenosäuren gewonnen und einer vorläufigen Prüfung unterworfen. Das Resultat der letzteren ist, dass sich an die genannten Körper auch Selen leicht wird anlagern lassen, so dass man bei genügendem Ausgangsmaterial aus den entsprechenden Diseleniden auch die homologen Selensäuren wird gewinnen können.

Darstellung von Diphenylselenidjodid

$(C_6H_5)_2SeJ_2$.

Lyons hatte bei der Darstellung des Monoselenids auch Verbindungen hergestellt von der Formel $(C_6H_5)_2SeBr_2$ und $(C_6H_5)_2SeCl_2$.

Daran anschliessend versuchte ich auch das Jodid des Monoselenids darzustellen.

Auf völlig reines Monoselenid liess ich Jod einwirken. Ich löste das Jod in Benzol auf und brachte diese Lösung mit einer ebensolchen des Diphenylmonoselenids zusammen. Während sich die entsprechenden Verbindungen von Chlor und Brom sofort als krystallinische Körper bilden, schied sich die Jodverbindung $(C_6H_5)_2SeJ_2$ erst nach längerem, meist eintägigem Stehen in der Kälte als dunkelroter bis violetter krystallinischer Körper aus, der im Vakuumexsikkator über Kalihydrat getrocknet wurde. Der Körper löst sich in Benzol leicht auf.

Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:
0,2150 g Substanz gaben 0,2050 g Ag J.

Berechnet für $C_6H_5SeJ_2$:	Gefunden:
52,3 % J	51,54 % J.

Das Diphenylselenidjodid ist ein ziemlich reaktionsfähiger Körper. Unter Umständen gibt derselbe seinen Jodgehalt auch ohne Ersatz wieder ab. Bringt man es mit schwacher Natronlauge in Berührung, dann tritt mehr oder weniger rasch Verflüssigung ein, indem das Jod abgespalten wird:

$$(C_6H_5)_2SeJ_2 + 2\,NaOH = (C_6H_5)Se + NaJ + NaOJ + H_2O.$$

Nachdem man das abgeschiedene helle Oel mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, kann man es leicht durch Bromzusatz identifizieren, indem hierbei das sehr charakteristische Selendibromid entsteht:

$$(C_6H_5)_2Se + 2\,Br = (C_6H_5)_2SeBr_2$$

Dasselbe konnte durch seine äusseren Eigenschaften und seine Zersetzung beim Erhitzen auf 130 bis 140° leicht identifiziert werden.

Darstellung von Ortho- und Para-Ditolylquecksilber $(CH_3 . C_6H_4)_2Hg$.

Zur Gewinnung der Ortho- und Para-Ditolylselenidverbindungen geht man von Ortho- und Paraditolylquecksilber aus, aus denen sich das Quecksilber durch Selen andrängen lässt. Die Ortho- und Paraverbindungen werden auf folgendem Wege erhalten.

Wie man die Quecksilberdiphenylverbindungen darstellt durch Einwirken von Natriumamalgam auf Brombenzol, so gelangt man auch zu den Ditolylquecksilberverbindungen durch Einwirkung von Natrium-

amalgam auf die isomeren Bromtoluole $C_6H_4Br.CH_3$, Siedepunkt 182—183°, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + Na_2Hg = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Hg\end{cases} + 2\,NaBr$$
$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}\\CH_3\end{cases}$$

Das dazu angewandte Monobromtoluol wird gewonnen, indem man Toluol in der Kälte bromiert und längere Zeit stehen lässt. Auf ein Molekül Toluol 2 Atome Brom. Bei der Orthoverbindung lässt man das feste Parabromtoluol ausfrieren und entfernt die letzten Spuren durch Stehenlassen über Natrium, welches die Orthoverbindung nur wenig angreift.

Die Paraverbindung wird erhalten durch starke Abkühlung des bromierten Toluols und Auspressen des krystallisierten Anteils.

Das Parabromtoluol wird nun mit einem Ueberschuss von teigigem Amalgam beiläufig 12—18 Stunden in benzolischer Lösung bis zum Sieden erhitzt. Am zweckmässigsten in einem Kolben, welcher in einem Oelbad steht und zum Zurückschliessen der entweichenden Dämpfe einen Rückflusskühler trägt. Noch leichter geht die Zersetzung vor sich, wenn man der Bromverbindung ungefähr $^1/_{10}$ ihres Gewichtes an Essigsäureäthylester zufügt. Nach wenigen Stunden ist die Reaktion beendet, der Kolben enthält ausser metallischem Quecksilber und unlsöslichem NaBr Quecksilberditolyl, teilweise in Benzol und unzersetztem Essigäther gelöst. Um dasselbe vollends zu lösen, setzt man noch etwas Benzol hinzu und filtriert sodann siedend heiss die Quecksilberditolylverbindung vom unlöslichen NaBr ab. Das Para-Quecksilberditolyl bildet, aus viel heissem Benzol krystallisiert, schön weisse, oft ziemlich grosse rhombische Täfelchen, die Perlmutter- bis Diamantglanz be-

sitzen. Sie sind in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist wenig, mehr in heissem Weingeist und in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich. Sie schmelzen bei 238° und werden an der Luft nicht verändert.

Bei vorsichtigem Erhitzen destilliert das Quecksilberditolyl unter vermindertem Druck so gut wie unzersetzt und sublimiert bei sehr geringem Druck schon unterhalb seines Schmelzpunktes.

Orthoditolylylquecksilber, das ich auf ganz entsprechende Weise in etwas grösserer Menge darstellte, hat den Schmelzpunkt 107° und destilliert bei 14 mm bei 219° über.

Darstellung von Ortho- und Paraditolylselenid.

Zur Darstellung des Diortholylselenids $(CH_3 C_6 H_4)_2 Se$ wurden nach der Gleichung

$$(C_7 H_7)_2 Hg + 2 Se = (C_7 H_7)_2 Se + Hg Se$$

beide Körper innig gemengt, im geschlossenen Rohr, das mit Kohlendioxyd gefüllt ist, erhitzt, wobei es jedoch vorteilhaft ist, Se in geringem Ueberschuss von etwa 5% über die berechnete Menge anzuwenden und höchstens 12 Stunden auf 220°, sodann kurze Zeit auf 235—240° zu erhitzen. Angewandt wurden auf 24 Teile Quecksilberverbindung 11 Teile Selen. Dieses Gemisch wurde, wie erwähnt, in der Hitze im Bombenofen zur Umsetzung gebracht, das Selenid extrahiert und mehrmals unter vermindertem Druck destilliert. Das Selenid, das vor der Rektifikation erheblich intensiver gefärbt war, erstarrte nach der Reinigung in der Vorlage zu einem glänzend weissen, krystallinischen Produkt, das aus starkem Weingeist umkrystallisiert, kleine rechteckige Tafeln zeigte. Das Diorthotolylselenid schmilzt bei 61—62° und siedet unter 16 mm bei 186°.

Im Quecksilberparatolyl ersetzt Selen ebenfalls das Metall ganz leicht, wobei es jedoch zweckmässig erscheint, nur die berechnete Menge Selen anzuwenden und das Erhitzen nicht länger als 12 Stunden bis auf 226° fortzusetzen, am Schlusse kann man noch kurze Zeit die Temperatur auf 230° steigern. Auf 20 Teile Quecksilberverbindung wurden 8,4 Teile Selen angewandt. die fein gepulvert und innig gemengt, sodann noch mit 2 Teilen Benzol als Lösungsmittel versetzt wurden. Beim innigen Mengen des Selens mit der Paraquecksilber-Verbindung fand einmal im Achatmörser bei energischem Verreiben eine ziemlich heftige Verpuffung statt, ohne Feuererscheinung beim Versuch, die Substanz innig zu mengen. Beim zweiten Versuch wurden beide Körper innig gemengt, und in eine Bombenröhre, die mit CO_2 gefüllt war, erhitzt. Das aus dem Reaktionsgemisch ausgezogene Selenid wurde wiederholt rektifiziert und aus ziemlich starkem Weingeist umkrystallisiert. Es bildeten sich lange, säulenförmige Krystalle, die, wenn rein, farblos erscheinen, sonst einen schwach gelblichen Stich haben. Das gereinigte Diparatolylselenid, $(p\text{-}CH_3 . C_6H_4)_2Se$, schmilzt bei 69—69,5° und siedet unter 16 mm bei 196,5°. Es scheint, dass die behandelten Orthoverbindungen sich verhältnismässig sehr platt bilden, während bei den analogen Paraverbindungen sich die Ermittelung der geeigneten Bedingungen, unter denen sich die neuen Körper bilden, erheblich schwieriger gestaltet. Bei zu starkem Erhitzen entsteht Diselenid und metallisches Selen, ferner lässt sich aus dem Siedepunkt des beträchtlichen Vorlaufes entnehmen, dass nur ein Teil der Quecksilberverbindung in Reaktion getreten ist. Andauerndes Erhitzen, aber nicht über 12 Stunden, bei einer Temperatur bis zu 225° scheinen die geeignetsten Bedingungen zu sein, unter denen die erwähnten Störungen nahezu völlig verschwinden und möglichst glatte Umsetzung resultiert. Es liegt

Eine Verbrennung, die mit Bleichromat unter den Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurde, die bei selenhaltigen aromatischen Verbindungen nötig sind, ergab folgendes Resultat:

0,3907 g Substanz gaben 0,0956 g H_2O und 0,4428 g CO_2.

Berechnet für $(C_6H_4 . CH_3)_2 Se J_2$:	Gefunden:
32,61 % C	30,91 % C
2,71 % H	2,71 % H.

Verdünnte Natronlauge führt den Körper langsam unter Jodabspaltung wieder in das ursprüngliche Selenid über.

In ähnlicher Weise wurde mit der Orthoverbindung verfahren. In der Kälte schied sich ein nadelförmiges Gebilde aus, das an der Luftpumpe von überschüssigem Jod befreit, und getrocknet, bei 50° den Schmelzpunkt 94° ergab. Eine Verbrennung dieser Substanz ergab folgende Resultate:

0,2311 g Substanz gaben 0,2682 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für $(C_6H_4 CH_3)_2 Se J_2$:	Gefunden:
32,61 % C	31,65 % C
2,71 % H	2,81 % H.

Dass ein Selenidjodid vorlag, und nicht etwa ein Substitutionsprodukt, zeigt das Verhalten der fein gepulverten Substanz gegen verdünnte Natronlauge. Dieselbe entzieht dem Selenidjodid schon in der Kälte langsam das Jod und hinterlässt nach eintägigem Stehen reines Paraditolylselenid.

Lebenslauf.

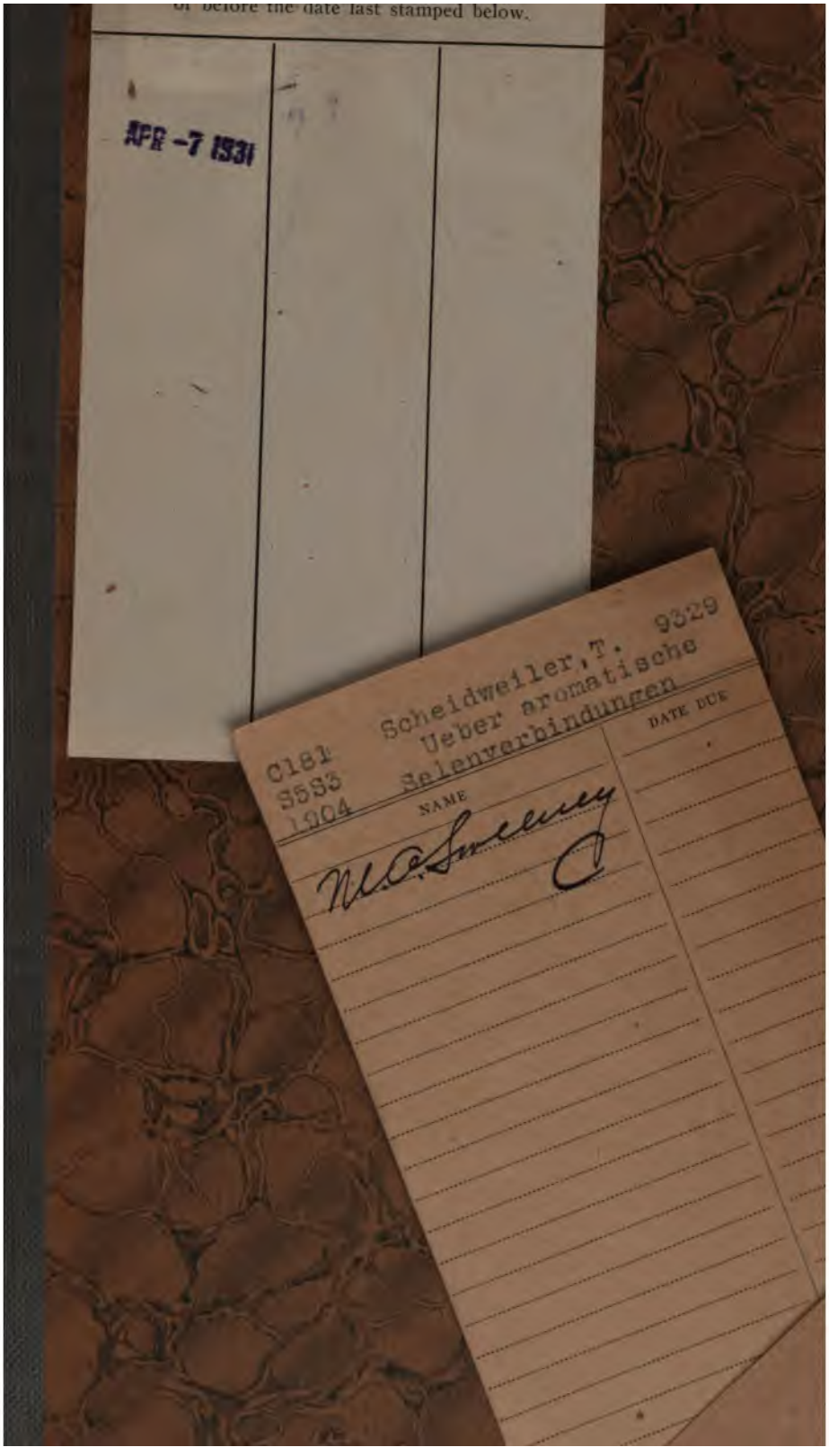
Geboren am 10. Mai 1881 zu Esch a. d. Alzette, Grossherzogtum Luxemburg, als Sohn des Kaufmanns Theodor Scheidweiler, katholischer Konfession, besuchte ich, Tim Scheidweiler, daselbst die Bürgerschule bis zu meinem 14. Lebensjahre. Alsdann begab ich mich an das grossherzogliche Gymnasium in Diekirch und von dort 1895 an das kaiserliche Lyceum in Metz, und verliess diese Anstalt im Herbst 1899 mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda.

Im Oktober 1899 bezog ich die königlich technische Hochschule in Charlottenburg, woselbst ich in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde eingeschrieben war. Im Sommersemester 1900 siedelte ich an die Universität Heidelberg über, um mich hier ebenfalls dem Studium der Chemie zu widmen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren:

In Charlottenburg: Stavenhagen i. Vertretung von Rüdorff, Paalzow, Hirschwald, Krüger.

In Heidelberg: Curtius, Krafft, Quincke, Pfitzer, Bütschli, Schuberg, Jannasch, Bredig, Knoevenagel, Dittrich, Stollé.


or before the date last stamped below.
APR -7 1931
C181
S583
1904
Scheidweiler, T. 9329
Ueber aromatische
Selenverbindungen
DATE DUE
NAME